



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0100755
(43) 공개일자 2019년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/184 (2017.01) B01J 19/08 (2015.01)
C01B 32/921 (2017.01) C01G 23/047 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/184 (2017.08)
B01J 19/088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0020704
(22) 출원일자 2018년02월21일
심사청구일자 2018년02월21일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박동화
서울특별시 서초구 명달로1길 51 (방배동, 방배어울림) 102동 201호
허운선
경기도 부천시 소사로808번길 63 (원종동, 문화아파트) 2차 301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

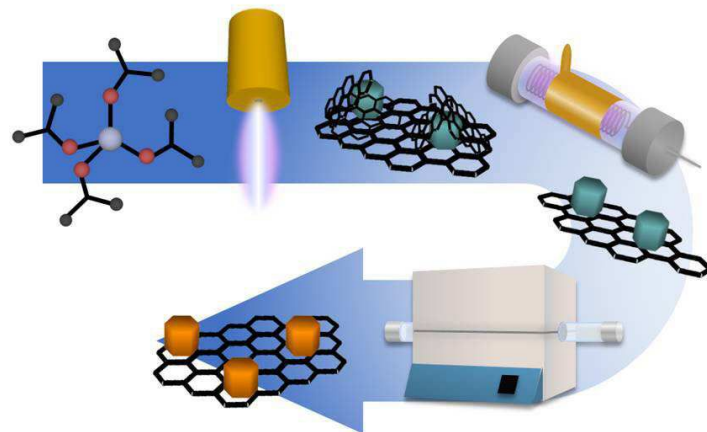
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 복합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법은 기존 대비 더욱 짧은 시간 안에, 간단한 공정을 통해 합성하는 방법으로, 생산 효율이 높고 경제성이 우수한 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 그래핀 복합체는 금속 탄화물 또는 금속 산화물 또는 금속 산화물 및 금속 탄화물이 그래핀 상에 형성되어 이차 전지의 전극 재료로서 사용될 수 있다. 나아가, 3 단계 공정으로 수행되는 본 발명의 제조방법으로 제조된 그래핀 복합체는 수 층의 그래핀 위에 수 nm의 금속 산화물 입자가 균일하게 분포되어 표면적을 극대화시킬 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 전극 재료로서 우수한 성능을 발휘할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 32/921 (2017.08)

C01G 23/047 (2013.01)

B01J 2219/0809 (2013.01)

B01J 2219/0879 (2013.01)

B01J 2219/0898 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

김동욱

서울특별시 강동구 동남로79길 26 (고덕동, 고덕아
이파크) 108동 604호

안화승

서울특별시 성북구 선잠로2길 128 (성북동) 128

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 55394-1

부처명 산업통산자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역혁신센터(RIC)

연구과제명 열플라즈마환경기술연구센터 2017년도 성과활용 사업

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 금속 전구체는 기화된 상태인 것을 특징으로 하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 금속 전구체는 티타늄이소프로폭사이드(Titanium isoprooxide), 안티모니이소프로폭사이드(Antimony isopropoxide), 게르마늄이소프로폭사이드(Germanium isopropoxide) 및 테트라이소프로폭실란(Tetraisopropoxysilane)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래핀 복합체는 금속 탄화물이 담지된 그래핀인 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열플라즈마는 열플라즈마 장치에 플라스마 발생가스를 공급하여 발생시키는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 플라스마 발생가스는 아르곤, 질소 및 아르곤과 질소의 혼합가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열플라즈마는 10 V 내지 100 V의 공급전력에서 발생하는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 단계를 수행한 후,
상기 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 그래핀 복합체는 금속 산화물 또는 금속 산화물 및 금속 탄화물이 담지된 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 열처리는 250℃ 내지 500℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 담지된 그래핀의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 단계를 수행한 후,
상기 단계에서 처리된 반응물을 유전체 장벽 플라즈마로 처리하는 단계; 및
상기 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 그래핀 복합체는 금속 산화물 또는 금속 산화물 및 금속 탄화물이 담지된 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 유전체 장벽 플라즈마는,
유전체 반응관; 상기 유전체 반응관 내부에 위치하고, 금속 선 외주면에 절연체 층이 형성된 제1 전극; 및 상기 유전체 반응관 외부에 감겨있으며, 금속 선 외주면에 절연체 층이 형성된 제2 전극을 포함하는 유전체 장벽 플라즈마 발생 장치의 제1 전극 및 제2 전극에 전압을 인가하여 발생시키는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 제1 전극 및 제2 전극에 인가하는 전압은 5 kV 내지 30 kV인 그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 유전체 장벽 플라즈마로 처리하는 단계는 아르곤, 질소 및 산소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기체 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 금속 산화물은 구조적으로 안정하여 리튬 이온의 삽입/탈리가 거듭되어도 부피 변화가 거의 없기 때문에, 이를 전극 물질로 사용하였을 경우 더욱 안전한 배터리를 구성할 수 있다. 또한, 이 경우 높은 방전속도에서도 안정적인 충/방전이 가능하다는 이점을 가진다.

[0004] 또한, 그래핀은 2차원 탄소 물질로서 높은 전기 및 열전도도를 가지며 그 기계적 물성 또한 우수하기 때문에 다양한 분야에서 활용되고 있으며, 리튬 삽입/탈리가 가능하므로 배터리의 전극재로 사용할 수 있다.

[0006] 이러한 두 물질의 복합체는 각 물질의 이점을 동시에 지닐 뿐 아니라, 나아가 더 나은 물리적, 화학적 특성을 가질 수 있게 하므로 이러한 하이브리드 물질에 대한 연구는 최근 들어 매우 활발하게 진행되고 있다.

[0007] 하지만, 기존의 합성 방법은 주로 습식법으로, 유기 용매를 사용하는 과정에서 다양한 오염 물질들이 발생할 우려가 있으며, 오랜 시간이 소요될 뿐 아니라 복잡한 공정을 필요로 한다는 데에 그 한계점이 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 건식법을 사용하여 그래핀 복합체를 제조하는 방법에 대하여 연구하던 중, 플라즈마를 이용한 금속 탄화물, 금속 산화물 또는 금속 산화물 및 금속 탄화물이 담지된 그래핀의 제조방법을 개발하였으며, 기존 대비 더욱 짧은 시간 안에, 간단한 공정을 통해 그래핀 복합체를 합성할 수 있어 생산 효율을 높임으로써 경제적인 뿐만 아니라, 합성된 물질은 수 층의 그래핀 위에 수 nm의 입자가 균일하게 분포되어 표면적을 극대화시킬 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 등록특허 제10-1466310호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 건식법을 사용하여 그래핀 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 기존 대비 더욱 짧은 시간 안에, 간단한 공정을 통해 그래핀 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 순도 높은 금속 산화물이 담지된 그래핀을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0019] 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은

[0022] 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계; 및

[0023] 상기 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 나아가, 본 발명은

[0026] 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계;

[0027] 상기 단계에서 처리된 반응물을 유전체 장벽 플라즈마로 처리하는 단계; 및

[0028] 상기 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법은 기존 대비 더욱 짧은 시간 안에, 간단한 공정을 통해 합성하는 방법으로, 생산 효율이 높고 경제성이 우수한 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 그래핀 복합체는 금속 탄화물 또는 금속 산화물 또는 금속 산화물 및 금속 탄화물이 그래핀 상에 형성되어 이차 전지의 전극 재료로서 사용될 수 있다. 나아가, 3 단계 공정으로 수행되는 본 발명의 제조방법으로 제조된 그래핀 복합체는 수 층의 그래핀 위에 수 nm의 금속 산화물 입자가 균일하게 분포되어 표면적을 극대화시킬 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 전극 재료로서 우수한 성능을 발휘할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 열플라즈마로 처리하는 단계를 수행할 수 있는 열플라즈마 장치의 일례를 나타낸 모식도이고;

도 2는 실시예에 따른 금속 산화물이 담지된 그래핀의 제조방법의 일례를 도시한 흐름도이고;

도 3은 실시예 2의 단계에 따른 반응물을 X-선 회절 분석법(XRD)으로 분석한 그래프이고;

도 4는 실시예 3의 단계에 따른 반응물을 X-선 회절 분석법(XRD)으로 분석한 그래프이고;

도 5는 실시예 2의 단계에 따른 반응물을 투과 전자 현미경(TEM)으로 분석한 사진이고;

도 6은 실시예 3의 단계에 따른 반응물을 투과 전자 현미경(TEM)으로 분석한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은

[0034] 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0036] 이하, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

- [0038] 본 발명에서는 그래핀 복합체를 제조하는 데 있어서, 원료 물질로 유기 금속 전구체를 사용하고, 상기 원료 물질을 열플라즈마로 처리함으로써 금속 탄화물이 담지된 그래핀인 그래핀 복합체를 제조할 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 유기 금속 전구체는 유기 금속 화합물로서 이해될 수 있으며, 금속과 탄소의 화학 결합을 포함하는 화합물을 의미할 수 있다. 상기 금속은 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 탄탈륨(Ta), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 하프늄(Hf), 텅스텐(W), 백금(Pt), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 지르코늄(Zr), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니오비움(Nb), 크로뮴(Cr), 아연(Zn), 주석(Sn), 인듐(In) 등일 수 있다.
- [0041] 더욱 구체적인 일례로, 상기 유기 금속 전구체는 탄소수 3개 이상을 포함하는 알킬기를 포함할 수 있고, 탄소수 3개 내지 5개인 알킬기를 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기 금속 전구체는 티타늄이소프로폭사이드 (Titanium isopropoxide), 안티모니이소프로폭사이드(Antimony isopropoxide), 게르마늄이소프로폭사이드(Germanium isopropoxide) 및 테트라이소프로폭실란(Tetraisopropoxysilane) 등일 수 있다. 만약, 상기 유기 금속 전구체의 탄소수가 부족한 경우에는 그래핀이 원활하게 형성되지 않는 문제가 있으며, 과량인 경우에는 긴 알킬 체인에 의해 입자간 응집이 발생하는 문제가 있다.
- [0043] 나아가, 상기 유기 금속 전구체는 기화된 상태로 열플라즈마 처리될 수 있다. 상기 유기 금속 전구체는 해당 전구체의 기화점 또는 그 이하의 온도에서 기화시켜 캐리어 가스와 함께 열플라즈마 장치로 공급되어 열플라즈마 처리될 수 있다. 상기 캐리어 가스는 불활성 가스일 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 열플라즈마는 도 1의 모식도로 나타낸 열플라즈마 장치에 플라즈마 발생가스를 공급하여 발생시키는 것일 수 있다. 상기 열플라즈마 장치는 비이송식 열플라즈마 장치일 수 있으며, 상기 열플라즈마 장치는 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 토치(Plasma torch, 1); 상기 플라즈마 토치의 일측으로 구비되어 장치로 전원을 공급하는 직류 전원 공급 장치(DC Power Supply, 2); 원료 물질인 유기 금속 전구체가 공급되어 반응하는 반응관(Reaction tube, 3) 및 반응 챔버(4); 상기 플라즈마 토치의 일측으로 구비되어 열플라즈마를 발생시키기 위한 플라즈마 발생가스를 플라즈마 토치로 공급하는 발생가스 공급장치(5); 상기 플라즈마 토치 일측에 구비되어 상기 반응관 내로 원료 물질을 공급하기 위한 캐리어 가스 공급장치(6); 및 상기 캐리어 가스 공급장치와 연결되어 원료 물질을 기화시켜 저장하는 기화기(7)를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0046] 상기 단계를 수행할 때, 상기 기화기와 플라즈마 토치가 연결되는 라인을 가열할 수 있다. 상기 가열을 통해 기화된 전구체의 응축을 방지할 수 있다.
- [0048] 상기 플라즈마 발생가스는 아르곤, 질소 및 아르곤과 질소의 혼합가스 등일 수 있다. 특히, 아르곤은 8족 원소로써 비교적 적은 에너지에 의해서도 전자의 방출이 용이하며 비활성 기체로 화학반응에 거의 영향이 없으므로 열플라즈마의 발생에 가장 널리 사용되는 가스물질이다. 상기 아르곤이 발생가스로 사용될 경우, 아르곤은 다른 반응가스와 반응하지 않아 부산물을 배출하지 않으며, 약 10,000K의 초고온 플라즈마 제트류를 발생시킬 수 있다. 또한, 질소(N₂)가 발생가스로 사용될 경우, 상기 질소와 같은 이원자 분자는 해리, 재결합, 탈리의 과정에 의해 재결합 과정에서 원료분말의 기화를 위한 열을 발생시킬 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 열플라즈마는 10 V 이상의 공급전력, 10 V 내지 100 V의 공급전력에서 발생할 수 있다.
- [0051] 상기 단계가 수행된 유기 금속 전구체는 열플라즈마의 높은 온도로 인해 분해된 뒤 빠르게 냉각되는데, 열플라즈마의 급격한 온도구배로 인해 입자의 성장이 거의 이루어지지 않으므로 수 nm 크기의 금속 탄화물이 담지된 그래핀이 제조될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 단계를 통해 형성된 그래핀 복합체에서 금속 탄화물은 유기 금속 전구체의 금속에서 유래되는 금속의 탄화물이고, 유기 금속 전구체의 유기물로부터 그래핀이 형성될 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은

- [0055] 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계; 및
- [0056] 상기 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0058] 이하, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0060] 먼저, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 있어서, 첫 번째 단계는 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계이다.
- [0061] 본 발명에서는 그래핀 복합체를 제조하는 데 있어서, 원료 물질로 유기 금속 전구체를 사용하고, 상기 원료 물질을 열플라즈마로 처리하여 1차적으로 반응물을 형성한다.
- [0063] 이때, 상기 유기 금속 전구체는 유기 금속 화합물로서 이해될 수 있으며, 금속과 탄소의 화학 결합을 포함하는 화합물을 의미할 수 있다. 상기 금속은 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 탄탈륨(Ta), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 하프늄(Hf), 텅스텐(W), 백금(Pt), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 지르코늄(Zr), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니오비움(Nb), 크로뮴(Cr), 아연(Zn), 주석(Sn), 인듐(In) 등일 수 있다.
- [0064] 더욱 구체적인 일례로, 상기 유기 금속 전구체는 탄소수 3개 이상을 포함하는 알킬기를 포함할 수 있고, 탄소수 3개 내지 5개인 알킬기를 포함할 수 있다. 또한, 티타늄이소프로폭사이드 (Titanium isoprooxide), 안티모니이소프로폭사이드(Antimony isopropoxide), 게르마늄이소프로폭사이드(Germanium isopropoxide) 및 테트라이소프로폭실란(Tetraisopropoxysilane) 등일 수 있다. 만약, 상기 유기 금속 전구체의 탄소수가 부족한 경우에는 그래핀이 원활하게 형성되지 않는 문제가 있으며, 과량인 경우에는 긴 알킬 체인에 의해 입자간 응집이 발생하는 문제가 있다.
- [0066] 나아가, 상기 유기 금속 전구체는 기화된 상태로 열플라즈마 처리될 수 있다. 상기 유기 금속 전구체는 해당 전구체의 기화점 또는 그 이하의 온도에서 기화시켜 캐리어 가스와 함께 열플라즈마 장치로 공급되어 열플라즈마 처리될 수 있다. 상기 캐리어 가스는 불활성 가스일 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 열플라즈마는 도 1의 모식도로 나타낸 열플라즈마 장치에 플라즈마 발생가스를 공급하여 발생시키는 것일 수 있다. 상기 열플라즈마 장치는 비이송식 열플라즈마 장치일 수 있으며, 상기 열플라즈마 장치는 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 토치(Plasma torch, 1); 상기 플라즈마 토치의 일측으로 구비되어 장치로 전원을 공급하는 직류 전원 공급 장치(DC Power Supply, 2); 원료 물질인 유기 금속 전구체가 공급되어 반응하는 반응관(Reaction tube, 3) 및 반응 챔버(4); 상기 플라즈마 토치의 일측으로 구비되어 열플라즈마를 발생시키기 위한 플라즈마 발생가스를 플라즈마 토치로 공급하는 발생가스 공급장치(5); 상기 플라즈마 토치 일측에 구비되어 상기 반응관 내로 원료 물질을 공급하기 위한 캐리어 가스 공급장치(6); 및 상기 캐리어 가스 공급장치와 연결되어 원료 물질을 기화시켜 저장하는 기화기(7)를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0069] 상기 열플라즈마 처리를 수행할 때, 상기 기화기와 플라즈마 토치가 연결되는 라인을 가열할 수 있다. 상기 가열을 통해 기화된 전구체의 응축을 방지할 수 있다.
- [0071] 상기 플라즈마 발생가스는 아르곤, 질소 및 아르곤과 질소의 혼합가스 등일 수 있다. 특히, 아르곤은 8족 원소로써 비교적 적은 에너지에 의해서도 전자의 방출이 용이하며 비활성 기체로 화학반응에 거의 영향이 없으므로 열플라즈마의 발생에 가장 널리 사용되는 가스물질이다. 상기 아르곤이 발생가스로 사용될 경우, 아르곤은 다른 반응가스와 반응하지 않아 부산물을 배출하지 않으며, 약 10,000K의 초고온 플라즈마 제트류를 발생시킬 수 있다. 또한, 질소(N₂)가 발생가스로 사용될 경우, 상기 질소와 같은 이원자 분자는 해리, 재결합, 탈리의 과정에 의해 재결합 과정에서 원료분말의 기화를 위한 열을 발생시킬 수 있다.

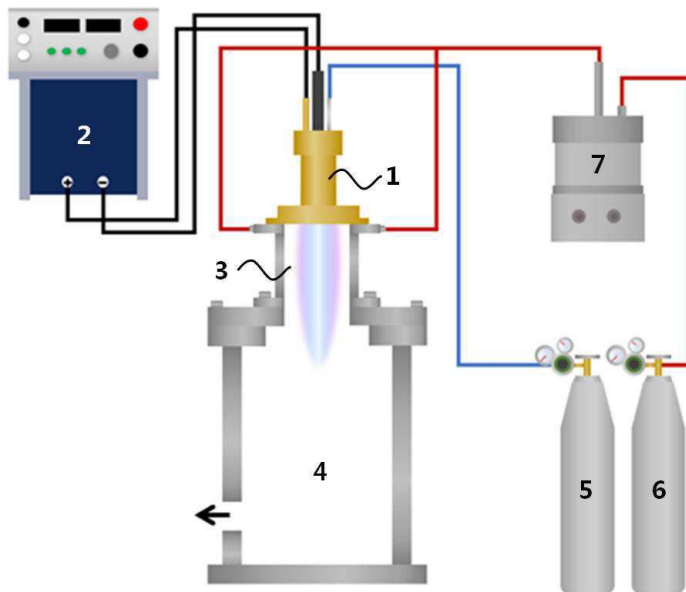
- [0072] 또한, 상기 열플라즈마는 10 V 이상의 공급전력, 10 V 내지 100 V의 공급전력에서 발생할 수 있다.
- [0074] 상기 열플라즈마 처리가 수행된 유기 금속 전구체는 열플라즈마의 높은 온도로 인해 분해된 뒤 빠르게 냉각되는데, 열플라즈마의 급격한 온도구배로 인해 입자의 성장이 거의 이루어지지 않으므로 수 nm 크기의 금속 탄화물이 담지된 그래핀이 제조될 수 있다.
- [0076] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 담지된 그래핀의 제조방법에 있어서, 두 번째 단계는 상기 첫 번째 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계이다.
- [0077] 상기 두 번째 단계에서는 상기 첫 번째 단계에서 처리된 반응물을 최종적으로 금속 산화물이 담지된 그래핀으로 제조하기 위하여 열처리한다. 상기 첫 번째 단계의 열플라즈마 처리를 수행하고 난 후 유기 금속 전구체는 금속 탄화물을 포함하는 그래핀을 형성하게 되는데, 최종 열처리를 통해 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체를 형성할 수 있다.
- [0079] 이때, 상기 열처리는 250℃ 내지 500℃의 온도에서 수행될 수 있고, 300℃ 내지 450℃에서 수행될 수 있으며, 300℃ 내지 400℃에서 수행될 수 있다. 만약, 상기 열처리가 상기 온도 범위를 벗어나는 경우 단계 1에서 생성된 생성물 중 금속 탄화물의 산화가 제대로 이루어지지 않거나, 금속 산화물의 크기가 비대해지는 문제가 있다.
- [0080] 또한, 상기 열처리는 30분 내지 4시간 동안 수행할 수 있으며, 1시간 내지 3시간 동안 수행할 수 있고, 90분 내지 150분 동안 수행할 수 있다.
- [0082] 또한, 본 발명은
- [0083] 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계;
- [0084] 상기 단계에서 처리된 반응물을 유전체 장벽 플라즈마로 처리하는 단계; 및
- [0085] 상기 단계에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계를 포함하는 그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0087] 이때, 도 2에 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법의 일례를 흐름도로 나타내었으며,
- [0088] 이하, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0090] 먼저, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 있어서, 첫 번째 단계는 유기 금속 전구체를 열플라즈마로 처리하는 단계이다.
- [0091] 상기 첫 번째 단계는 전술한 첫 번째 단계 및 두 번째 단계를 통해 그래핀 복합체를 제조하는 방법의 첫 번째 단계와 동일하게 수행할 수 있다.
- [0093] 다음으로, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 있어서, 두 번째 단계는 상기 첫 번째 단계에서 처리된 반응물을 유전체 장벽 플라즈마로 처리하는 단계이다.
- [0094] 상기 두 번째 단계는 전술한 첫 번째 단계 및 두 번째 단계를 통해 그래핀 복합체를 제조하는 방법에 추가적으로 수행되는 단계로 상세히 설명한다.
- [0095] 상기 단계는 그래핀 복합체의 제조에 있어서, 형성되는 금속 산화물의 순도를 더욱 높일 수 있는 방법으로서 제시된다. 상기 첫 번째 단계인 열플라즈마 처리를 수행하고 난 후, 생성된 반응물은 금속 탄화물을 포함하는 그래핀이며, 금속 탄화물 표면에 일부 불필요한 그래핀, 즉 금속 탄화물을 금속 산화물로 변형시키는데 방해되는 그래핀이 형성되어 있을 수 있다. 이때, 상기 두 번째 단계인 유전체 장벽 플라즈마 처리를 수행함으로써 불필요한 그래핀을 제거할 수 있다.

- [0097] 구체적으로, 상기 유전체 장벽 플라즈마는, 유전체 반응관; 상기 유전체 반응관 내부에 위치하고, 금속 선 외주면에 절연체 층이 형성된 제1 전극; 및 상기 유전체 반응관 외부에 감겨있으며, 금속 선 외주면에 절연체 층이 형성된 제2 전극을 포함하는 유전체 장벽 플라즈마 발생 장치의 제1 전극 및 제2 전극에 전압을 인가하여 발생시킬 수 있다.
- [0098] 이때, 상기 제1 전극 및 제2 전극에 인가하는 전압은 5 kV 내지 30 kV일 수 있으며, 7 kV 내지 15 kV일 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 유전체 장벽 플라즈마로 처리하는 시간은 10초 내지 30분일 수 있으며, 30초 내지 10분일 수 있고, 1분 내지 5분일 수 있다.
- [0101] 나아가, 상기 유전체 장벽 플라즈마 처리는 아르곤, 질소 및 산소로 등의 기체 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0103] 다음으로, 본 발명에 따른 그래핀 복합체의 제조방법에 있어서, 세 번째 단계는 상기 두 번째 단계인 유전체 장벽 플라즈마 처리에서 처리된 반응물을 열처리하는 단계이다.
- [0104] 상기 세 번째 단계는 전술한 첫 번째 단계 및 두 번째 단계를 통해 그래핀 복합체를 제조하는 방법의 두 번째 단계와 동일하게 수행할 수 있다.
- [0106] 나아가, 본 발명은
- [0107] 상기 제조방법으로 제조된 금속 탄화물, 금속 탄화물 또는 금속 산화물 및 금속 산화물이 담지된 그래핀을 제공한다.
- [0109] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 그래핀 복합체는 수 층의 그래핀 상에 수 nm의 금속 산화물 입자가 균일하게 분포하고 있다. 이에 따라, 이차 전지의 전극 물질로서 활용될 수 있고, 우수한 성능을 발휘할 수 있다.
- [0111] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0113] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0115] <실시예 1>
- [0116] 기 금속 전구체로, 티타늄 이소프로폭사이드를 사용하였으며, 이 전구체를 200℃의 온도에서 기화시켜 열플라즈마 반응기 안으로 주입하며, 이때, 캐리어 가스로는 아르곤을 분당 1 L의 유속으로 공급하였다.
- [0117] 플라즈마 발생가스로는 아르곤을 분당 15 L의 유속으로 공급하여 열플라즈마를 발생시켰으며, 전류와 전압은 각각 300 A 및 30 V로 유지하여 열플라즈마 처리를 수행하여 금속 탄화물이 담지된 그래핀 복합체를 제조하였다.
- [0119] <실시예 2>
- [0120] 단계 1: 유기 금속 전구체로, 티타늄 이소프로폭사이드를 사용하였으며, 이 전구체를 200℃의 온도에서 기화시켜 열플라즈마 반응기 안으로 주입하며, 이때, 캐리어 가스로는 아르곤을 분당 1 L의 유속으로 공급하였다.
- [0121] 플라즈마 발생가스로는 아르곤을 분당 15 L의 유속으로 공급하여 열플라즈마를 발생시켰으며, 전류와 전압은 각각 300 A 및 30 V로 유지하여 열플라즈마 처리를 수행하였다.

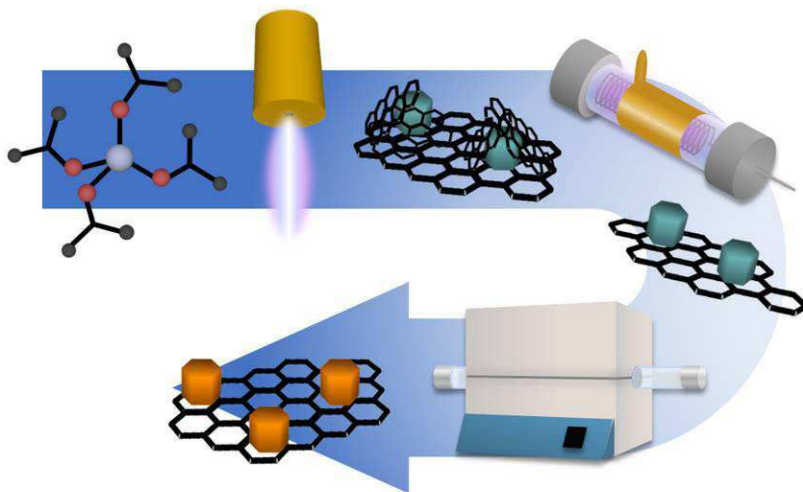
- [0123] 단계 2: 상기 단계 1에서 형성된 반응물을 대기 분위기 하 370℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체를 제조하였다.
- [0125] <실시예 2>
- [0126] 단계 1: 유기 금속 전구체로, 티타늄 이소프로폭사이드를 사용하였으며, 이 전구체를 200℃의 온도에서 기화시켜 열플라즈마 반응기 안으로 주입하며, 이때, 캐리어 가스로는 아르곤을 분당 1 L의 유속으로 공급하였다.
- [0127] 플라즈마 발생가스로는 아르곤을 분당 15 L의 유속으로 공급하여 열플라즈마를 발생시켰으며, 전류와 전압은 각각 300 A 및 30 V로 유지하여 열플라즈마 처리를 수행하였다.
- [0129] 단계 2: 상기 단계 1에서 형성된 반응물을 아르곤 및 산소 분위기 하에서 유전체 장벽 플라즈마로 1분 동안 처리하였다. 이때, 각 가스의 유량은 분당 1 L이고, 주파수는 10 kHz, 전압은 10 kV로 유지하였다.
- [0131] 단계 3: 상기 단계 2에서 형성된 반응물을 대기 분위기 하 370℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체를 제조하였다.
- [0133] <실험예 1> X-선 회절 분석(XRD)
- [0134] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 그래핀 복합체의 모폴로지를 확인하기 위하여, 상기 실시예 2(도 3의 (II))과 상기 실시예 2의 단계 1만 수행된 경우(도 3의 (I)), 상기 실시예 3(도 4의 (a))와 상기 실시예 3의 단계 1만 수행된 경우(도 4의 (b))를 X-선 회절 분석(XRD)을 통해 분석하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0136] 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 열처리(단계 2)를 수행하지 않은 경우 티타늄 카바이드(TiC)를 확인할 수 있으며, 이를 통해 금속 산화물이 담지된 그래핀을 제조하였음을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2에서 제조된 금속 산화물이 담지된 그래핀은 티타늄 옥사이드(TiO₂)가 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0137] 나아가, 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 3에서 3단계 공정을 통해 제조된 금속 산화물이 담지된 그래핀은 더욱 순도 높은 티타늄 옥사이드(TiO₂)가 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0139] <실험예 2> 투과 전자 현미경(TEM) 분석
- [0140] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 금속 산화물이 담지된 그래핀의 모폴로지를 확인하기 위하여, 상기 실시예 2(도 5의 (b))과 상기 실시예 2의 단계 1만 수행된 경우(도 5의 (a)), 상기 실시예 3(도 6의 (b))와 상기 실시예 3의 단계 1만 수행된 경우(도 6의 (a))를 투과 전자 현미경(TEM)을 통해 분석하였으며, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0142] 도 5 및 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 2 및 실시예 3을 통해 합성된 금속 산화물이 담지된 그래핀은 수 층의 그래핀 상에 수 nm의 금속 산화물 입자가 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

도면

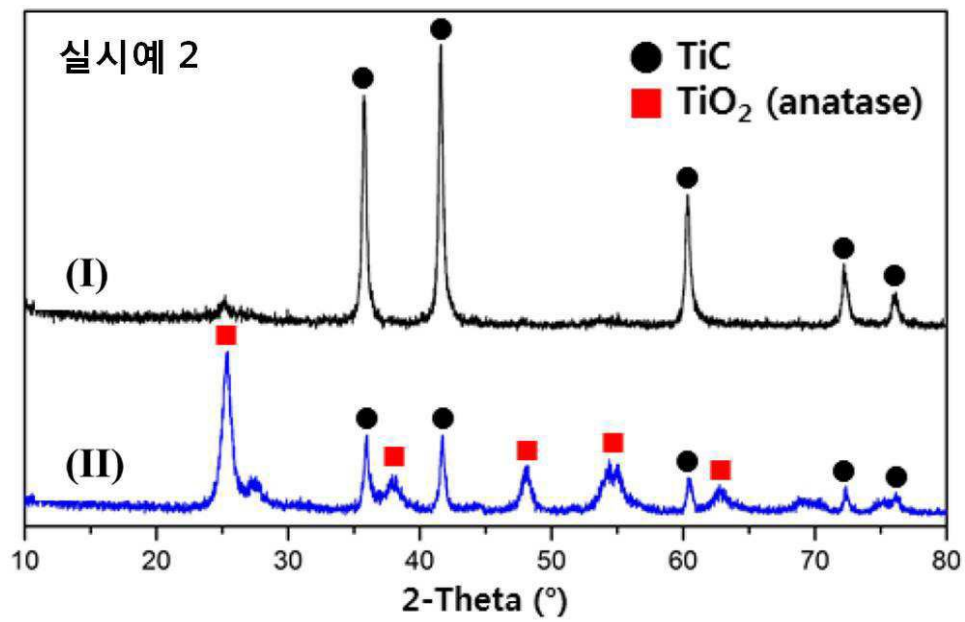
도면1



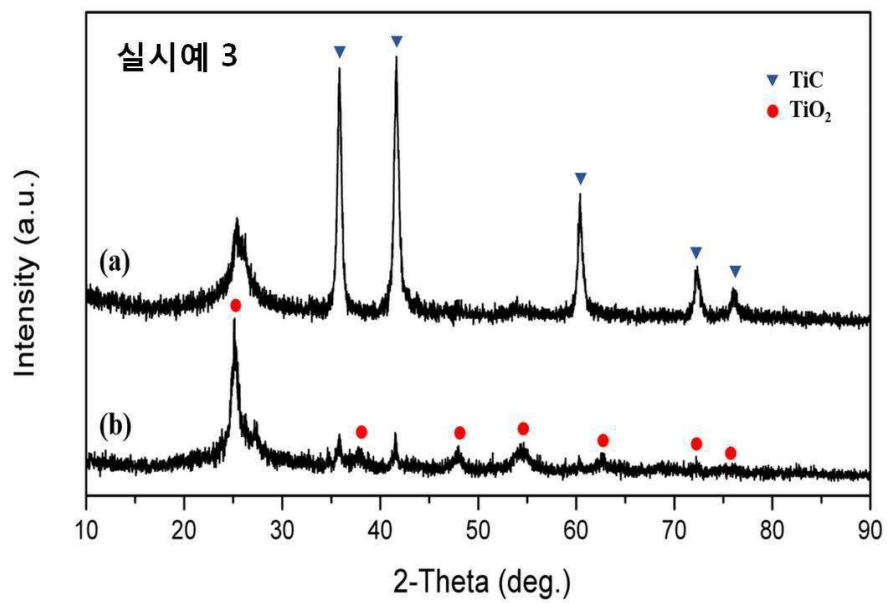
도면2



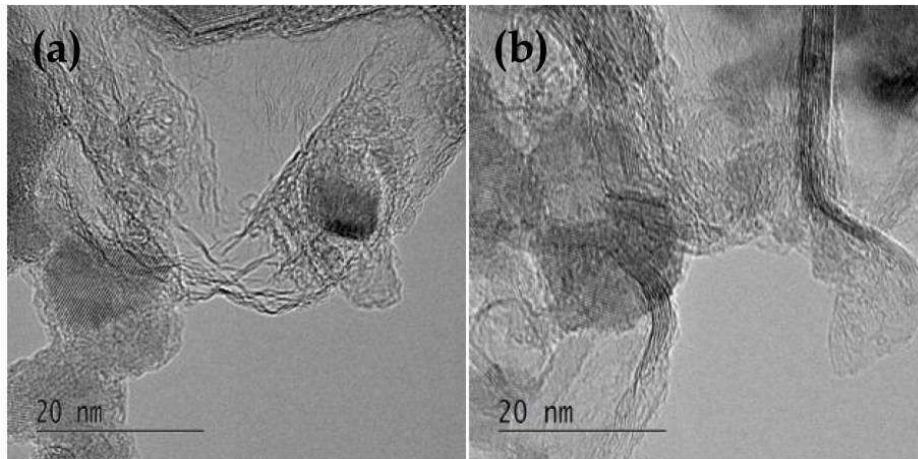
도면3



도면4



도면5



도면6

